



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 7月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-228671

[ST.10/C]:

[JP 2001-228671]

出 願 人

Applicant(s):

ダイセル化学工業株式会社

RECEIVED
APR 03 2002
TC 1700

2002年 1月11日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3113869

【書類名】 特許願

【整理番号】 014040

【提出日】 平成13年 7月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F216/18

【発明者】

 【住所又は居所】 広島県大竹市玖波 4 - 1 3 - 5

 【氏名】 遠藤 敏郎

【発明者】

 【住所又は居所】 広島県大竹市玖波 8 - 1 - 8

 【氏名】 藤井 龍美

【発明者】

 【住所又は居所】 広島県大竹市玖波 6 - 8 - 2 - 4 0 6

 【氏名】 辻 康雄

【特許出願人】

 【識別番号】 000002901

 【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100090491

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 三浦 良和

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 026033

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9402017

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 無水マレイン酸-アルキルビニルエーテル共重合体の製造方法
および無水マレイン酸-アルキルビニルエーテル共重合体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 所定の比粘度を有する無水マレイン酸とアルキルビニルエーテルとの共重合体を製造するための溶液供給型スラリー重合方法において、

(1) 無水マレイン酸および共重合体を溶解する有機溶媒を反応器に供給し、均一な無水マレイン酸溶液を加熱し、

(2) 遊離基開始剤の存在下にアルキルビニルエーテルを共重合させて生成した共重合体が反応媒体中に懸濁し、スラリーを生成させ

(3) 特定の温度範囲条件下で反応に使用した有機溶媒を除去することを特徴とする無水マレイン酸-アルキルビニルエーテル共重合体の製造方法

。

【請求項 2】 有機溶媒がカルボン酸エステルである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 カルボン酸エステルが酢酸のエステルである請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】 カルボン酸エステルが酢酸エチルである請求項 2 に記載の方法

。

【請求項 5】 有機溶媒が酢酸エチルであり、均一な無水マレイン酸溶液における無水マレイン酸対酢酸エチルの重量比が 1 : 5 ~ 1 : 3 0 である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】 無水マレイン酸対アルキルビニルエーテルの使用量の重量比が 1 : 1 から 1 : 3 である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 7】 アルキルビニルエーテルが C 1 ~ C 5 アルキルビニルエーテルである請求項 1 から 6 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 8】 アルキルビニルエーテルがメチルビニルエーテルである請求項 7 に記載の製造方法。

【請求項 9】 重合時に使用する遊離基開始剤の合計量が無水マレイン酸に対して、0. 0 0 5 重量%から 0. 5 重量%の量である請求項 1 から 8 のいずれか

に記載の製造方法。

【請求項 1 0】 重合温度が 4 0℃から 1 2 0℃である請求項 1 から 8 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 1 1】 遊離基開始剤がペルオキシエステル、ジアシルペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、ヒドロペルオキシエステルおよびアゾニトリルから選択したものである請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 1 2】 無水マレイン酸対アルキルビニルエーテルの使用量の重量比が 1 : 1. 5 から 1 : 2. 5 である請求項 6 記載の製造方法。

【請求項 1 3】 重合時に使用する遊離基開始剤の合計量が無水マレイン酸に対して、0. 0 1 重量%から約 0. 2 %重量%の範囲である請求項 9 記載の製造方法。

【請求項 1 4】 重合温度が 5 0℃から 9 0℃である請求項 1 0 記載の製造方法。

【請求項 1 5】 スラリーを生成させた後、一旦冷却して均一な溶液を形成させた後、再度加温して共重合体を沈殿させる請求項 1 から 1 4 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 1 6】 重合終了後、共重合体の貧溶媒を添加する請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 1 7】 有機溶媒を除去しながら、共重合体の貧溶媒を添加し、引き続いて有機溶媒および貧溶媒を除去する請求項 1 6 記載の製造方法。

【請求項 1 8】 遊離基開始剤の存在下にアルキルビニルエーテルを共重合させて生成した共重合体を 5 0℃から 8 5℃の温度を保ちながら有機溶媒を取り除く請求項 1 から 1 7 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 1 9】 遊離基開始剤の存在下にアルキルビニルエーテルを共重合させて生成した共重合体を 7 0℃から 8 5℃の温度を保ちながら有機溶媒を取り除く請求項 1 から 1 8 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 2 0】 無水マレイン酸-アルキルビニルエーテル共重合体を溶解する溶媒、または、溶媒および貧溶媒の残存量が 0. 5 %以下の無水マレイン酸-アルキルビニルエーテル共重合体。

【請求項 2 1】 無水マレイン酸－アルキルビニルエーテル共重合体を溶解する溶媒、または、溶媒および貧溶媒の残存量が 0. 2 % 以下の無水マレイン酸－アルキルビニルエーテル共重合体。

【請求項 2 2】 無水マレイン酸－アルキルビニルエーテル共重合体を溶解する溶媒、または、溶媒および貧溶媒の残存量が 0. 1 % 以下の無水マレイン酸－アルキルビニルエーテル共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は無水マレイン酸－アルキルビニルエーテル共重合体を人体に有害な溶媒を使用することなく沈殿重合によって製造する方法に関する。さらに詳しくは、非ベンゼン系の溶媒を使用し、かつ、残留溶媒の少ない微細固形状の無水マレイン酸－アルキルビニルエーテル共重合体を製造する方法に関する。

【0 0 0 2】

無水マレイン酸－アルキルビニルエーテル共重合体は直鎖状の水溶性の高分子電解質化合物である。

【0 0 0 3】

最近では人体に対する無毒性、長期間にわたる安定性、粘着性、凝集性、保水性、剥離性などが優れているため貼付剤（パップ剤）や接着剤、洗剤の固着防止剤、スプレー式毛髪固定剤、合成洗剤のビルダー、歯科用添加剤などとして、幅広い産業分野で応用されている。

【0 0 0 4】

また、この共重合体を各種アルコールと反応させて無水マレイン酸部分をエステル化したものもこれら用途に用いられている。

【0 0 0 5】

【従来の技術】

従来、アルキルビニルエーテルは、ラジカル開始剤の存在下種々の溶剤中で、無水マレイン酸と共重合させて無水マレイン酸－アルキルビニルエーテル共重合体を与えることはよく知られている。

【 0 0 0 6 】

その際、原料の無水マレイン酸は溶解するが無水マレイン酸－アルキルビニルエーテル共重合体は溶解しない溶媒中で沈殿重合によって反応させる方法や、原料の無水マレイン酸と無水マレイン酸－アルキルビニルエーテル共重合体の両方を溶解する溶媒中で溶液重合によって反応させる方法などが知られている。

【 0 0 0 7 】

沈殿重合の例としてはベンゼン（USP 2 7 8 2 1 8 2、USP 3 0 3 0 3 4 3、USP 3 4 9 9 8 7 6、USP 3 5 3 2 7 7 1、USP 3 5 5 3 1 8 3、DE-3 3 0 2 4 9 5、特開平 1-2 0 4 9 1 0、特開平 1-2 0 4 9 1 1、特開平 1-2 0 4 9 1 2、USP 4 9 0 0 8 0 9 など）、トルエン、キシレン（USP 3 4 9 9 8 7 6、USP 3 5 3 2 7 7 1、USP 3 5 5 3 1 8 3、DE 3 3 0 2 4 9 5、特開平 1-2 0 4 9 1 0、特開平 1-2 0 4 9 1 1、特開平 1-2 0 4 9 1 2 など）等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン（USP 3 5 3 2 7 7 1）等の脂肪族炭化水素、ジクロロエタン（GB 1 1 1 7 5 1 5、USP 3 4 9 9 8 7 6、DE 3 3 0 2 4 9 5 など）、トリクロロエタン、四塩化炭素（DE 3 3 0 2 4 9 5）、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン／ジクロロメタン混合物（特開昭 5 5-1 4 5 7 1 4）等のハロゲン化脂肪族炭化水素、炭素数 5 以上のエステル（DE 3 7 3 6 9 9 6）、酢酸イソプロピル、プロピオン酸メチル（特開平 1-2 0 4 9 1 0、特開平 1-2 0 4 9 1 1、特開平 1-2 0 4 9 1 2）等のエステルや、アリルビニルエーテル（GB 9 0 6 2 3 0、DE 3 7 1 2 2 6 5、DE 3 1 0 8 1 0 0）、立体的にかさ張ったモノエーテル（WO-9 0 1 2 8 1 7）等のエーテルなどを用いて反応を行なうことが、また溶液重合の例としては、酢酸メチル、酢酸エチル（US 出願番号 3 3 4 4 0 4）、アセトン（USP 3 4 9 9 8 7 6、USP 4 9 4 8 8 4 8）、メチルエチルケトン（USP 3 4 9 9 8 7 6）等を用いて反応を行なうことが知られている。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の技術においてベンゼン、トルエン、キシレン、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタンなどの人体に悪影響を及ぼす溶媒の替わ

りに無害な溶媒である酢酸エチルのような有機酸エステルやアセトン、MEKのようなケトン系溶媒を用いて従来のような温度で重合反応を行なった場合、重合反応終了後の共重合体溶液から乾燥工程において注意深く乾燥しても製品中の残留溶媒濃度をゼロに近づけることは困難であった。

【 0 0 0 9 】

無水マレイン酸-アルキルビニルエーテル共重合体を用いた洗剤、貼付剤、毛髪固着剤などは使用する際、人体（皮膚など）に直接接触する。従って、それが接触しても人体に悪影響を及ぼさない溶剤を用い、かつ、製品中の残存溶媒濃度を低減させることのできる反応方法の開発が必要であった。

【 0 0 1 0 】

上記以外の溶媒を用いた反応方法も知られているが、それらは以下に示すような欠点を持っている。

【 0 0 1 1 】

たとえば、ギ酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等のエステルを用いた場合は、反応中に共重合体が反応容器の壁などに固着しやすく、取扱い上問題がある。

【 0 0 1 2 】

一方、前記先行技術に開示されているような酢酸メチル、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン等を用いて、溶液重合で反応を行なう場合、溶媒の除去において、沈殿重合に比べて多大のエネルギーを必要とする。

【 0 0 1 3 】

1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン/ジクロロメタン混合物、立体的にかさ張ったモノエーテル、アリルビニルエーテルなどの高価な溶媒を用いる方法は、溶剤回収時にどうしてもある程度のロスがあることを考えると、コスト的に問題のある製法であるといえる。

【 0 0 1 4 】

また、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素のみを用いた場合、溶媒にモノマーが溶解しにくく、反応も進行しにくい。

【 0 0 1 5 】

さらに、特表平4-504869号公報記載の酢酸エチルあるいはアセトンを使用した粉末状無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体の製造では、スラリー状を維持する為に無水マレイン酸に対して大過剰のメチルビニルエーテルを必要としている。従って、反応系が加圧になることおよび大過剰のメチルビニルエーテルを回収、再利用する際に多大のコストを費やす必要があり問題のある製法であるといえる。

また、本発明の発明者は特開2000-191705号公報において、高い比粘度を有する無水マレイン酸-アルキルビニルエーテル共重合体を製造する方法を提案した。この方法においては、出発原料である無水マレイン酸をベンゼンのような溶媒に溶解しておいてアルキルビニルエーテルを分割して滴下していく方法により無水マレイン酸とアルキルビニルエーテルの接触時間を工夫して、高い比粘度を有する無水マレイン酸-アルキルビニルエーテル共重合体を製造しているが、基本的には溶媒はベンゼン系のものを使用する沈殿重合である。

無水マレイン酸-アルキルビニルエーテル共重合体を溶解する溶媒を使用して、かつ、重合後、加熱して溶解度が低下するという現象を利用して共重合体を沈殿させるという考え方は、どの先行技術にも全く開示されておらず、本発明の製造方法は画期的な方法と言える。

【0016】

【発明の目的】

本発明の目的は、前記した問題点を解決するための製造方法、すなわち、人体に悪影響を及ぼさずかつ、基本的には単一の安価な溶剤中で、反応中に共重合体が反応容器の壁などに固着せず、かつ微細固形状を持った共重合体を、沈殿重合で得ることのできる製造方法を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は無水マレイン酸とアルキルビニルエーテルとの共重合体のカルボン酸エステル溶媒への溶解性に着目し、当該共重合体、より具体的には、無水マレイン酸とメチルビニルエーテルとの共重合体がカルボン酸エステル、より具体的には、酢酸エチルに対する溶解性が種々の温度により変化することに着目した

。具体的には、無水マレイン酸とメチルビニルエーテルとの共重合体は酢酸エチルに対して室温付近では完全に溶解するが、約 40℃ 以上で無水マレイン酸とメチルビニルエーテルとの共重合体の不溶解成分が析出しだし、約 60℃ 以上であれば無水マレイン酸とメチルビニルエーテルとの共重合体と酢酸エチルがほぼ分離した状態となり、更に 70℃ 以上であれば完全に固液分離した状態を呈することに着目し、その性質を応用することにより、酢酸エチル溶媒のみの使用でメチルビニルエーテルを過剰に使用することなく固形状の無水マレイン酸とアルキルビニルエーテルとの共重合体を製造することを見出した。

すなわち、本発明は、

「所定の比粘度を有する無水マレイン酸とアルキルビニルエーテルとの共重合体を製造するための溶液供給型スラリー重合方法において、

(1) 無水マレイン酸および共重合体を溶解する有機溶媒を反応器に供給し、均一な無水マレイン酸溶液を加熱し、

(2) 遊離基開始剤の存在下にアルキルビニルエーテルを共重合させて生成した共重合体が反応媒体中に懸濁し、スラリーを生成させ

(3) 特定の温度範囲条件下で反応に使用した有機溶媒を除去する

ことを特徴とする無水マレイン酸－アルキルビニルエーテル共重合体の製造方法」、「無水マレイン酸－アルキルビニルエーテル共重合体を溶解する溶媒、または、溶媒および貧溶媒の残存量が 0.5% 以下の無水マレイン酸－アルキルビニルエーテル共重合体」、「無水マレイン酸－アルキルビニルエーテル共重合体を溶解する溶媒、または、溶媒および貧溶媒の残存量が 0.2% 以下の無水マレイン酸－アルキルビニルエーテル共重合体」、「および「無水マレイン酸－アルキルビニルエーテル共重合体を溶解する溶媒、または、溶媒および貧溶媒の残存量が 0.1% 以下の無水マレイン酸－アルキルビニルエーテル共重合体」である。

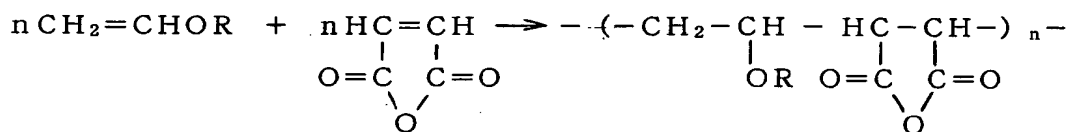
【0018】

以下に本発明の「無水マレイン酸－アルキルビニルエーテル共重合体の製造方法」について詳細に説明する。

【 0 0 1 9 】

無水マレイン酸－アルキルビニルエーテル共重合体を製造する際の反応式は以下のように示される。

【 化 1 】



【 0 0 2 0 】

n は 1 0 ～ 1 0 0 0 0 0 の範囲であり、重合開始剤の仕込み量やアルキルビニルエーテルモノマーの添加速度、重合温度、連鎖移動剤の添加量を調節することによってコントロールすることができる。

式中、 R は炭素数 1 から 4 で、直鎖状、分鎖状および脂環式のアルキル基を示す。

本発明の方法において共重合は連続方式でも可能であるが、出発原料モノマーである無水マレイン酸を反応器に仕込んでおき、ラジカル重合開始剤およびアルキルビニルエーテルを反応中に連続的または間欠的に仕込むセミバッチ式で行なうことが好ましい。

【 0 0 2 1 】

沈殿重合の場合は、反応の進行と共に無水マレイン酸－アルキルビニルエーテル共重合体が沈殿してくるので、これを濾過および乾燥することにより、製品を得ることができる。重合終了後、一旦、室温程度に冷却して透明な溶液の状態にした後、再度加熱して共重合体を沈殿させると、よりさらさらした状態のものが得られるので、好ましい。

【 0 0 2 2 】

本発明は、溶媒としてカルボン酸エステルのみを用い重合し、更に一定温度下で溶媒として用いたカルボン酸エステルを取り除くところに特徴がある。

【 0 0 2 3 】

本発明にいう、カルボン酸エステルとは低級飽和脂肪族カルボン酸および飽和の一価アルコールからなるものであり、低級飽和脂肪族カルボン酸の例としては蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などを、また、飽和の一価アルコールとしては炭素数 1 から 5 で直鎖状および分鎖状のものを挙げることができる。

【 0 0 2 4 】

使用可能なカルボン酸エステルの例は次のものである。すなわち、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸-*n*-プロピル、蟻酸イソプロピル、蟻酸-*n*-ブチル、蟻酸イソブチル、蟻酸三級ブチル、蟻酸二級ブチル、蟻酸ペンチルの種々の異性体、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-*n*-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸三級ブチル、酢酸二級ブチル、酢酸ペンチルの種々の異性体、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸-*n*-プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸-*n*-ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸三級ブチル、プロピオン酸二級ブチル、プロピオン酸ペンチルの種々の異性体、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸-*n*-プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸-*n*-ブチル、酪酸イソブチル、酪酸三級ブチル、酪酸二級ブチル、酪酸ペンチルの種々の異性体などである。

これらの溶媒は 2 種以上、混合して使用することも可能であるが、物性の違い、溶媒管理面、溶剤回収プロセスの複雑さなどを考えると単一溶媒を使用することが好ましい。上記各種の溶媒の中で汎用溶媒で入手のしやすく、低コスト、かつ、毒性のない酢酸エチルを使用することが最も好ましい。

また、本発明の方法では、重合終了後、ある時点で特定量の貧溶媒を添加することにより、生成するスラリーの状態がさらに改善される。

使用し得る貧溶媒としては、トルエンのようなアルキル基置換された芳香族炭化水素、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサンのような脂肪族炭化水素が挙げられ、上記溶媒の性状、加熱温度、重合時の濃度などの条件を考慮して適宜選択される。

この貧溶媒の添加時期は、共重合体の重合終了後であれば、溶媒を除去する前でも、除去する最中でも制限されない。

貧溶媒の添加量は使用した溶媒の量や種類に依存するが、系内に残存している

溶媒の量に対して 1 0 ~ 5 0 %、好ましくは、2 0 ~ 4 0 %、さらに好ましくは、3 0 % 程度である。貧溶媒の添加量が少なすぎても、多すぎても添加する効果が低く、添加する意味がなくなる。

【 0 0 2 5 】

次に、本発明のその他の条件について説明する。

本発明において用いるアルキルビニルエーテルとは、次の一般式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}$ [式中 R は炭素数 1 から 4 で、直鎖状、側鎖を有するものおよび脂環式のアルキル基を示す] で示されるものである。

【 0 0 2 6 】

具体的にはメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、sec-ブチルビニルエーテルなどを挙げることができる。中でも、メチルビニルエーテルが入手しやすく、好ましい。

【 0 0 2 7 】

重合は、常圧で行なってもよいし、また密閉容器を用いて加圧で行なってもよい。重合温度は、溶媒であるカルボン酸エステルにもよるが、酢酸エチルを使用する場合の適正な温度は 4 0 ~ 1 2 0 °C の範囲、望ましくは 5 0 ~ 9 0 °C の範囲で行なうのが好ましい。

ちなみに、最も好ましい溶剤である酢酸エチルは常圧での沸点が 7 2 °C 付近であるが、沸点付近または沸点を超える温度で重合を行う場合、重合中は適宜加圧するか還流する必要がある。

【 0 0 2 8 】

重合開始剤には多くの種類があるが、有機過酸化物系や、アゾ化合物がそれらの取扱いの容易さから一般に使われている。

【 0 0 2 9 】

重合開始剤の反応性は、一般にその半減期で表わされる。重合開始剤の中でもその 1 時間半減期が 6 0 ~ 1 0 0 °C であるものが望ましい。

【 0 0 3 0 】

1 時間半減期が 6 0 °C 未満の重合開始剤は、分解温度が低く非常に活性であるため、貯蔵時に冷蔵あるいは冷凍しておく必要があり取扱いに細心の注意が必要である。1 時間半減期が 1 0 0 °C を超える重合開始剤は、無水マレイン酸-アルキルビニルエーテル共重合体を製造するのに適当な重合温度においては、分解速度が非常に遅く重合時間が長くなり実用的ではない。

【 0 0 3 1 】

1 時間半減期が 6 0 ~ 1 0 0 °C である重合開始剤の具体例として、ベンゾイルパーオキシド、4-クロロベンゾイルパーオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、2-メチルベンゾイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシピバレイト、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、t-ブチルパーオキシネオデカネイト、t-ブチルパーオキシイソブチレイト、ビス(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネイト、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネイト、ジイソプロピルパーオキシジカーボネイト、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネイト、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル等が挙げられる。中でも、ラウロイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシピバレイトが入手のし易さ、適度な 1 時間半減期を有していることなどから好ましく使用される。

【 0 0 3 2 】

重合に使用する有機溶媒の使用量は、無水マレイン酸対有機溶媒の重量比が 1 : 5 ~ 1 : 3 0 であることが好ましく、有機溶媒の使用量が、無水マレイン酸対有機溶媒の重量比で 1 : 5 以下の場合には、得られる無水マレイン酸とアルキルビニルエーテルの共重合体の有機溶媒分散液が高固形分のため粘度が極めて高くなり、スラリー液の移液等に支障をきたし、1 : 3 0 以上の場合には、有機溶媒分散液の固形分濃度が低くなり、バッチ当たりの生産性に劣ると共に、得られる共重合体の分子量が低くなると予想される。

重合に使用する遊離基開始剤の合計量は無水マレイン酸に対して約 0. 0 0 5

重量%から約 0.5 重量%の量であることが好ましく、更には無水マレイン酸に対して、約 0.01 重量%から約 0.2 %重量であることが好ましい。

重合に使用する遊離基開始剤の合計量は無水マレイン酸に対して約 0.005 重量%以下の場合には反応時間が長くなり生産性が悪くなるので都合が悪く、約 0.5 重量%以上の場合には、製品中に残留する重合開始剤の量が多くなり都合が悪い。

【 0 0 3 3 】

一方、アルキルビニルエーテルの使用量は無水マレイン酸対アルキルビニルエーテルの使用量の重量比で約 1 : 0.6 から 1 : 3.0 であるのが好ましく、更には無水マレイン酸対アルキルビニルエーテルの使用量の重量比で約 1 : 1 から 1 : 2.5 であるのが好ましい。

アルキルビニルエーテルの使用量は無水マレイン酸対アルキルビニルエーテルの使用量の重量比で約 1 : 0.6 以下の場合には、アルキルビニルエーテルのモル数が無水マレイン酸のモル数を下回ることから、無水マレイン酸の重合が完結せず重合時間の長期化が予想される。一方、無水マレイン酸対アルキルビニルエーテルの使用量の重量比が 1 : 3.0 以上超える場合は反応に関与せずに液相の表面から気化するアルキルビニルエーテル共重合体が多くなり経済的に好ましくない。

【 0 0 3 4 】

無水マレイン酸を溶解させた有機溶媒を遊離基開始剤の存在下にアルキルビニルエーテルを共重合させて生成した共重合体の溶液から有機溶媒、および、必要に応じて使用した貧溶媒を取り除く際に 50℃から 85℃の温度を保ちながら有機溶媒等を取り除くことが好ましく、更に温度範囲としては 70℃から 85℃の温度を保ちながら、すなわち共重合体が再溶解しない温度範囲で有機溶媒等を取り除くことがより好ましい。

有機溶媒等を取り除く際の温度が 50℃以下の場合には、無水マレイン酸とアルキルビニルエーテルの共重合体が有機溶媒に溶解し有機溶媒を除去した後の重合体の性状は、連続層の樹脂様の形状を呈し、反応容器の壁などに固着し粉末状の共重合物に比べると非常に取り扱い難い性状になり、且つ、共重合の樹脂に残存

する有機溶媒の濃度も高くなり、好ましくない。

重合反応終了後、使用した有機溶媒および、必要に応じて使用した貧溶媒を除去して製品である無水マレイン酸-アルキルビニルエーテル共重合体を得る訳であるが、本発明の製造法を適用することにより、製品中の有機溶媒および必要に応じて使用した貧溶媒の残存量を 0.5% 以下、好ましくは、0.2% 以下、さらに好ましくは、0.1% 以下に低減させることが可能となる。

なお、重合反応の進行度合いは、無水マレイン酸をガスクロマトグラフで分析することなどにより追跡することができる。

【0035】

本発明で述べる無水マレイン酸-アルキルビニルエーテル共重合体の分子量は、実際にはメチルエチルケトン中で測定された比粘度によって相対的に把握することができる。本発明に係る無水マレイン酸-アルキルビニルエーテル共重合体の比粘度としては、通常 1.0～8.0、好ましくは 2.0～6.0、更に好ましくは 2.5～5.0 の範囲である。

【0036】

比粘度の測定方法は、以下のとおりである。

共重合体のメチルエチルケトンに溶媒に用いた 1% (重量/容量、25℃) 濃度の溶液を調製し、JIS K6726 で規定された毛細管粘度計を用いて、25℃ における落下時間を測定して以下の計算式により計算する。

【0037】

比粘度 = $(A - B) / B$ ただし、上記の計算式において、A = 共重合体溶液についての落下時間の測定値、B = 溶媒についての落下時間の測定値である。

【0038】

なお、比粘度の値は同一構造単位を有する高分子については分子量が増すほど高くなるので、一般的に高分子の分子量を相対的にあらわす基準として広く利用されている。

【0039】

重合終了後共重合体は、スラリー状で反応器より取出され、濾過、乾燥等の工程を経たのち微細固形状の乾燥した共重合体製品となる。また、本発明の方法は

、純度の低い市販品などを精製して高純度品を製造する方法としても応用可能である。

【 0 0 4 0 】

【実施例】

以下に本発明の方法を実施例および比較例によって説明する。

いずれの実施例に於いても、所定の時間で反応は完結し、反応液より無水マレイン酸は検出されなかった。

【 0 0 4 1 】

(実施例 1)

攪拌装置、還流式冷却器と内部温度調節装置を有する 3 リットル反応缶に無水マレイン酸 1 2 2 . 1 3 g と酢酸エチル 2 0 0 0 m l (約 1 7 6 0 g) を張り込み溶解したのち、内部温度を 7 0 ° C に維持した。

重合開始剤としてラウロイルパーオキシド 0 . 2 4 9 g の酢酸エチル 2 2 7 ミリリットル (2 0 0 g) の溶液を 1 時間あたり 1 4 . 2 7 ミリリットルの速度で連続して仕込んだ。

反応器底部よりメチルビニルエーテルを 1 時間あたり 2 5 . 2 5 ミリリットルの速度で反応終了まで連続して仕込んだ。

7 時間反応を行なったのち反応管内部を 7 0 ° C に維持し、酢酸エチル溶液の共重合体スラリーを得た。その後、一旦、2 5 ° C まで冷却し共重合体の均一な酢酸エチル溶液を得た。

なお、重合時に使用した無水マレイン酸に対する酢酸エチルの重量比は $1 2 2 . 1 3 : (1 7 6 0 + 8 8) = 1 : 1 5 . 1$ であった。

また、重合時に使用した無水マレイン酸に対するメチルビニルエーテルの重量比は、 $1 2 2 . 1 3 : 1 3 0 . 7 3 = 1 : 1 . 0 7$ であった。

更に、重合時に使用した無水マレイン酸に対するラウロイルパーオキシドの重量%は、 $1 3 0 m g / 1 2 2 . 1 3 g = 約 0 . 1 \%$ であった。

このスラリーより溶媒を除去するため、加温して内温が 7 0 ° C 以下にならないようにジャケット温度と減圧度に注意しながら酢酸エチルを除去し白色の微細固形状物が得られた。

この共重合体の比粘度は 2.60 で、残存する酢酸エチルの濃度は 0.1% 以下であった。

【 0 0 4 2 】

(比較例 1)

実施例 1 で得た 70℃ に維持した酢酸エチル溶液の共重合体スラリーを 25℃ まで冷却し共重合体の均一な酢酸エチル溶液を得た。

この 25℃ の均一な酢酸エチル溶液を内部温度が 40℃ 以上にならないように減圧下酢酸エチル溶媒を除去したが、樹脂はガラス状となり、反応壁面に固着した。一方、その樹脂の残存酢酸エチル濃度を定量したところ、0.5% の残存酢酸エチルが観測された。

【 0 0 4 3 】

(実施例 2)

攪拌装置、還流式冷却器と内部温度調節装置を有する 3 リットル反応缶に無水マレイン酸 122.13 g と酢酸エチル 2000 ml (約 1760 g) を張り込み溶解したのち、内部温度を 70℃ に維持した。

重合開始剤としてラウロイルパーオキシド 0.221 g の酢酸エチル 227 ミリリットル (200 g) の溶液を 1 時間あたり 14.27 ミリリットルの速度で連続して仕込んだ。

反応器底部よりメチルビニルエーテルを 1 時間あたり 25.25 ミリリットルの速度で反応終了まで連続して仕込んだ。

8 時間反応を行なったのち反応管内部を 70℃ に維持し、酢酸エチル溶液の共重合体スラリーを得た。その後、一旦、25℃ まで冷却し共重合体の均一な酢酸エチル溶液を得た。

なお、重合時に使用した無水マレイン酸に対する酢酸エチルの重量比は $122.13 : (1760 + 100) = 1 : 15.2$ であった。

また、重合時に使用した無水マレイン酸に対するメチルビニルエーテルの重量比は、 $122.13 : 150 = 1 : 1.22$ であった。

更に、重合時に使用した無水マレイン酸に対するラウロイルパーオキシドの重量%は、 $110 \text{ mg} / 122.13 \text{ g} = \text{約} 0.09\%$ であった。

このスラリーより溶媒を除去するため、加温して内温が70℃以下にならないようにジャケット温度と減圧度に注意しながら酢酸エチルを除去し白色の微細固形状物が得られた。

この共重合体の比粘度は3.60で、残存する酢酸エチルの濃度は0.1%以下であった。

【0044】

(実施例3)

攪拌装置、還流式冷却器と内部温度調節装置を有する3リットル反応缶に無水マレイン酸122.13gと酢酸エチル2000ml(約1760g)を張り込み溶解したのち、内部温度を70℃に維持した。

重合開始剤としてラウロイルパーオキシド0.147gの酢酸エチル227ミリリットル(200g)の溶液を1時間あたり14.27ミリリットルの速度で連続して仕込んだ。

反応器底部よりメチルビニルエーテルを1時間あたり25.25ミリリットルの速度で反応終了まで連続して仕込んだ。

9時間反応を行なったのち反応管内部を70℃に維持し、酢酸エチル溶液の共重合体スラリーを得た。その後、一旦、25℃まで冷却し共重合体の均一な酢酸エチル溶液を得た。

なお、重合時に使用した無水マレイン酸に対する酢酸エチルの重量比は122.13 : (1760 + 113) = 1 : 15.3であった。

また、重合時に使用した無水マレイン酸に対するメチルビニルエーテルの重量比は、122.13 : 168 = 1 : 1.38であった。

更に、重合時に使用した無水マレイン酸に対するラウロイルパーオキシドの重量%は、83mg / 122.13g = 約0.07%であった。

このスラリーより溶媒を除去するため、加温して内温が70℃以下にならないようにジャケット温度と減圧度に注意しながら酢酸エチルを除去し白色の微細固形状物が得られた。

この共重合体の比粘度は4.30で、残存する酢酸エチルの濃度は0.1%以下であった。

【 0 0 4 5 】

(実施例 4)

攪拌装置、還流式冷却器と内部温度調節装置を有する 3 リットル反応缶に無水マレイン酸 1 2 2 . 1 3 g と酢酸エチル 2 0 0 0 m l (約 1 7 6 0 g) を張り込み溶解したのち、内部温度を 7 0 °C に維持した。

重合開始剤としてラウロイルパーオキシド 0 . 0 8 8 g の酢酸エチル 2 2 7 ミリリットル (2 0 0 g) の溶液を 1 時間あたり 1 4 . 2 7 ミリリットルの速度で連続して仕込んだ。

反応器底部よりメチルビニルエーテルを 1 時間あたり 2 5 . 2 5 ミリリットルの速度で反応終了まで連続して仕込んだ。

1 0 時間反応を行なったのち反応管内部を 7 0 °C に維持し、酢酸エチル溶液の共重合体スラリーを得た。その後、一旦、2 5 °C まで冷却し共重合体の均一な酢酸エチル溶液を得た。

なお、重合時に使用した無水マレイン酸に対する酢酸エチルの重量比は $1 2 2 . 1 3 : (1 7 6 0 + 1 2 5) = 1 : 1 5 . 4$ であった。

また、重合時に使用した無水マレイン酸に対するメチルビニルエーテルの重量比は、 $1 2 2 . 1 3 : 1 8 7 = 1 : 1 . 5 3$ であった。

更に、重合時に使用した無水マレイン酸に対するラウロイルパーオキシドの重量%は、 $5 5 \text{ mg} / 1 2 2 . 1 3 \text{ g} = \text{約} 0 . 0 4 5 \%$ であった。

このスラリーより溶媒を除去するため、加温して内温が 7 0 °C 以下にならないようにジャケット温度と減圧度に注意しながら酢酸エチルを除去し白色の微細固形状物が得られた。

この共重合体の比粘度は 5 . 2 0 で、残存する酢酸エチルの濃度は 0 . 1 % 以下であった。

【 0 0 4 6 】

(実施例 5)

攪拌装置、還流式冷却器と内部温度調節装置を有する 3 リットル反応缶に無水マレイン酸 1 2 2 . 1 3 g と酢酸エチル 2 0 0 0 m l (約 1 7 6 0 g) を張り込み溶解したのち、内部温度を 7 0 °C に維持した。

重合開始剤としてラウロイルパーオキシド 0. 2 4 9 g の酢酸エチル 2 2 7 ミリリットル (2 0 0 g) の溶液を 1 時間あたり 1 4. 2 7 ミリリットルの速度で連続して仕込んだ。

反応器底部よりメチルビニルエーテルを 1 時間あたり 2 5. 2 5 ミリリットルの速度で反応終了まで連続して仕込んだ。

7 時間反応を行なったのち反応管内部を 7 0℃ に維持し、酢酸エチル溶液の共重合体スラリーを得た。その後、一旦、2 5℃ まで冷却し共重合体の均一な酢酸エチル溶液を得た。

なお、重合時に使用した無水マレイン酸に対する酢酸エチルの重量比は 1 2 2. 1 3 : (1 7 6 0 + 8 8) = 1 : 1 5. 1 であった。

また、重合時に使用した無水マレイン酸に対するメチルビニルエーテルの重量比は、1 2 2. 1 3 : 1 3 0. 7 3 = 1 : 1. 0 7 であった。

更に、重合時に使用した無水マレイン酸に対するラウロイルパーオキシドの重量%は、1 3 0 m g / 1 2 2. 1 3 g = 約 0. 1 % であった。

このスラリーより溶媒を除去するため、加温して内温が 7 0℃ 以下にならないようにジャケット温度と減圧度に注意しながら酢酸エチルを除去すると共に、シクロヘキサン 3 0 0 g を酢酸エチルが 1 0 0 0 g 流出した時点で徐々に添加し、更に減圧による溶媒除去を継続したところ白色の粉末状物が得られた。シクロヘキサンを併用しない実施例 1 と比較すると、沈殿した共重合体がより微細になり、取り扱いがしやすくなった。

この共重合体の比粘度は 2. 6 0 で、残存する酢酸エチルおよびシクロヘキサンの濃度は 0. 1 % 以下であった。

【0 0 4 7】

(実施例 6)

攪拌装置、還流式冷却器と内部温度調節装置を有する 3 リットル反応缶に無水マレイン酸 1 2 2. 1 3 g と酢酸エチル 2 0 0 0 m l (約 1 7 6 0 g) を張り込み溶解したのち、内部温度を 7 0℃ に維持した。

重合開始剤としてラウロイルパーオキシド 0. 2 2 1 g の酢酸エチル 2 2 7 ミリリットル (2 0 0 g) の溶液を 1 時間あたり 1 4. 2 7 ミリリットルの速度で

連続して仕込んだ。

反応器底部よりメチルビニルエーテルを1時間あたり25.25ミリリットルの速度で反応終了まで連続して仕込んだ。

8時間反応を行なったのち反応管内部を70℃に維持し、酢酸エチル溶液の共重合体スラリーを得た。その後、一旦、25℃まで冷却し共重合体の均一な酢酸エチル溶液を得た。

なお、重合時に使用した無水マレイン酸に対する酢酸エチルの重量比は122.13 : (1760 + 100) = 1 : 15.2であった。

また、重合時に使用した無水マレイン酸に対するメチルビニルエーテルの重量比は、122.13 : 150 = 1 : 1.22であった。

更に、重合時に使用した無水マレイン酸に対するラウロイルパーオキシドの重量%は、110mg / 122.13g = 約0.09%であった。

このスラリーより溶媒を除去するため、加温して内温が70℃以下にならないようにジャケット温度と減圧度に注意しながら酢酸エチルを除去すると共に、トルエン300gを酢酸エチルが1000g流出した時点で徐々に添加し、更に減圧による溶媒除去を継続したところ白色の粉末状物が得られた。シクロヘキサンを併用しない実施例2と比較すると、沈殿した共重合体がより微細になり、取り扱いがしやすくなった。

この共重合体の比粘度は3.60で、残存する酢酸エチルおよびトルエンの合計濃度は0.1%以下であった。

【0048】

(実施例7)

攪拌装置、還流式冷却器と内部温度調節装置を有する3リットル反応缶に無水マレイン酸122.13gと酢酸エチル2000ml(約1760g)を張り込み溶解したのち、内部温度を70℃に維持した。

重合開始剤としてラウロイルパーオキシド0.147gの酢酸エチル227ミリリットル(200g)の溶液を1時間あたり14.27ミリリットルの速度で連続して仕込んだ。

反応器底部よりメチルビニルエーテルを1時間あたり25.25ミリリットル

の速度で反応終了まで連続して仕込んだ。

9 時間反応を行なったのち反応管内部を 7 0℃に維持し、酢酸エチル溶液の共重合体スラリーを得た。その後、一旦、2 5℃まで冷却し共重合体の均一な酢酸エチル溶液を得た。

なお、重合時に使用した無水マレイン酸に対する酢酸エチルの重量比は 1 2 2 . 1 3 : (1 7 6 0 + 1 1 3) = 1 : 1 5 . 3 であった。

また、重合時に使用した無水マレイン酸に対するメチルビニルエーテルの重量比は、1 2 2 . 1 3 : 1 6 8 = 1 : 1 . 3 8 であった。

更に、重合時に使用した無水マレイン酸に対するラウロイルパーオキシドの重量%は、8 3 m g / 1 2 2 . 1 3 g = 約 0 . 0 7 % であった。

このスラリーより溶媒を除去するため、加温して内温が 7 0℃以下にならないようにジャケット温度と減圧度に注意しながら酢酸エチルを除去すると共に、シクロヘキサン 3 0 0 g を酢酸エチルが 1 0 0 0 g 流出した時点で徐々に添加し、更に減圧による溶媒除去を継続したところ白色の粉末状物が得られた。シクロヘキサンを併用しない実施例 3 と比較すると、沈殿した共重合体がより微細になり、取り扱いがしやすくなった。

この共重合体の比粘度は 4 . 3 で、残存する酢酸エチルおよびシクロヘキサンの合計濃度は 0 . 1 % 以下であった。

【 0 0 4 9 】

(実施例 8)

攪拌装置、還流式冷却器と内部温度調節装置を有する 3 リットル反応缶に無水マレイン酸 1 2 2 . 1 3 g と酢酸エチル 2 0 0 0 m l (約 1 7 6 0 g) を張り込み溶解したのち、内部温度を 7 0℃に維持した。

重合開始剤としてラウロイルパーオキシド 0 . 0 8 8 g の酢酸エチル 2 2 7 ミリリットル (2 0 0 g) の溶液を 1 時間あたり 1 4 . 2 7 ミリリットルの速度で連続して仕込んだ。

反応器底部よりメチルビニルエーテルを 1 時間あたり 2 5 . 2 5 ミリリットルの速度で反応終了まで連続して仕込んだ。

1 0 時間反応を行なったのち反応管内部を 7 0℃に維持し、酢酸エチル溶液の

共重合体スラリーを得た。その後、一旦、25℃まで冷却し共重合体の均一な酢酸エチル溶液を得た。

なお、重合時に使用した無水マレイン酸に対する酢酸エチルの重量比は122.13 : (1760 + 125) = 1 : 15.4であった。

また、重合時に使用した無水マレイン酸に対するメチルビニルエーテルの重量比は、122.13 : 187 = 1 : 1.53であった。

更に、重合時に使用した無水マレイン酸に対するラウロイルパーオキシドの重量%は、55mg / 122.13g = 約0.045%であった。

このスラリーより溶媒を除去するため、加温して内温が70℃以下にならないようにジャケット温度と減圧度に注意しながら酢酸エチルを除去すると共に、シクロヘキサン300gを酢酸エチルが1000g流出した時点で徐々に添加し、更に減圧による溶媒除去を継続したところ白色の粉末状物が得られた。シクロヘキサンを併用しない実施例4と比較すると、沈殿した共重合体がより微細になり、取り扱いがしやすくなった。

この共重合体の比粘度は5.30で、残存する酢酸エチルおよびシクロヘキサンの濃度は0.1%以下であった。

【0050】

【発明の効果】

本発明の反応方法により、人体に悪影響を及ぼさずかつ安価な溶剤中で、反応中に共重合体が反応容器の壁などに固着せず、かつ微細固形状の共重合体を、沈殿重合によって得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、人体に悪影響を及ぼさず、かつ、安価な溶剤中で、反応中に共重合体が反応容器の壁などに固着せず、かつ微細固形状の共重合体を、沈殿重合で得ることのできる製造方法を提供すること、および残留溶剤の少ない無水マレイン酸－アルキルビニルエーテル共重合体を得ること。

【解決手段】 (1) 無水マレイン酸および有機溶媒を反応器に供給し、均一な無水マレイン酸溶液を一定の重合温度に加熱し、

(2) 遊離基開始剤の存在下にアルキルビニルエーテルを共重合させて生成した共重合体が反応媒体中に懸濁し、スラリーを生成させ

(3) 特定の温度範囲条件下で反応に使用した有機溶媒を除去する無水マレイン酸－アルキルビニルエーテル共重合体の製造方法および残留溶剤の少ない微細固形状の無水マレイン酸－アルキルビニルエーテル共重合体。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 9 0 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府堺市鉄砲町 1 番地
氏 名	ダイセル化学工業株式会社